

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-213303

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
G 0 3 F 1/08	A			
	G			
			H 0 1 L 21/ 30	5 3 1 M
			21/ 302	H
			審査請求 未請求 請求項の数 5	〇 L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-16698

(22)出願日 平成7年(1995)2月3日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 清水 澄人

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

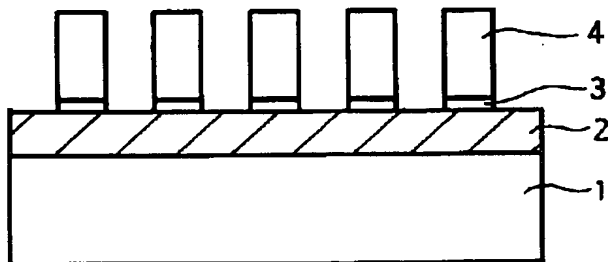
式会社ニコン内

(54)【発明の名称】 反射型X線マスク及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 多層膜のX線反射率低下をさせることのない反射型マスク及びその製造法を提供することにある。

【構成】 反射型X線マスクは、X線反射膜2ならびにパターン状に形成された中間層3及びX線吸収体層4とを有し、前記中間層3と前記X線吸収体層4とのエッチング選択比が5以上とする構成である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線反射膜ならびにパターン状に形成された中間層及びX線吸収体層とから構成された反射型X線マスクにおいて、

前記中間層と前記X線吸収体層とのエッチング選択比が5以上であることを特徴とする反射型X線マスク。

【請求項2】 前記中間層が、クロムまたはチタンを主成分とする物質からなることを特徴とする請求項1記載の反射型X線マスク。

【請求項3】 X線反射膜ならびにパターン状に形成された中間層及びX線吸収体層とから構成された反射型X線マスクにおいて、前記中間層が 前記X線吸収体層側に位置する第1中間層と、前記反射膜側に位置する第2中間層とからなり、前記第1中間層がクロム、チタン、ニッケル、金または白金を主成分とする物質からなり、前記第2中間層が炭素系物質からなることを特徴とする請求項1及び請求項2記載の反射型X線マスク。

【請求項4】 X線反射膜ならびにパターン状に形成された中間層及びX線吸収体層とから構成された反射型X線マスクの製造法において、

(1) X線吸収体層にパターン形成を行うエッチング工程；

(2) パターン形成終了後にX線反射部として用いる部分に形成されている中間層を除去するエッチング工程；を備え、前記エッチング工程(1)と(2)とがそれぞれ異なったエッチング法によって製造することを特徴とする反射型X線マスクの製造法。

【請求項5】 前記エッチング工程(1)のパターン形成工程にイオンビームエッチング法、前記エッチング工程(2)の中間層除去工程にウェットエッチング法を用いることを特徴とする請求項4記載の反射型X線マスクの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はX線露光用の反射型X線マスク（以下、反射マスクと称す）及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの集積度はますます高いことが要求されている。そのため回路パターンの線幅もますます小さいことが要求されている。回路パターンの形成はフォトリソエッチング法により行われる。フォトレジストに対しレチクルと呼ばれるマスクを投影露光する工程がある。この露光時の光の波長が、最小線幅を決定するので光源の波長も短いものが要求されている。しかしながら、1G以上のメモリーIC（0.15μm L&S以下の解像力が必要）を製造するためには、現在の紫外線は使用できない。そこで、さらに波長が短い軟X線を露光するX線投影露光法が注目されている。

【0003】これまで、X線露光用のマスクとしては透過型マスクが提案されている。透過型マスクの構成は、所望の回路パターンをX線吸収係数の大きい物質で形成したX線吸収体層と、使用するX線波長に対し透過係数の大きい自立膜とその自立膜を保持するために回路パターン部が除去された基板とからなる。つまり、X線吸収体は、数ミクロンの厚さをもつ自立膜上に形成されている。そのため、透過型マスクは、機械的強度が低いことや露光時に熱変形することなどの欠点を有する。透過型マスクの欠点を解決する方法として、反射マスクが提案された。

【0004】反射マスクには、(1)パターン状に形成したX線反射層からなるものと、(2)X線反射層の上にパターン状に形成したX線吸収体層を載せたものがある。X線反射層は、多層膜鏡とも呼ばれ、その構成は屈折率の異なる二種類の物質を数nmオーダーで交互に積層したものである。このように周期的な構造を有する多層膜は、ある波長の入射X線がブラッグ条件を満たすときX線を反射する。

【0005】X線吸収体は、露光時に使用するX線の波長におけるX線吸収係数の高い物質が用いられるが、その物質はパターン状に形成する際のエッチング方法によって異なる。反応性イオンエッチングの場合、W、Ta、Geなどが用いられ、イオンビームエッチングの場合、Auが用いられる。反射マスクの製造は、以下の工程で行われる。

(1) 基板上にX線反射膜を形成する工程；

(2) X線反射膜上にX線吸収体層を形成する工程；

(3) X線吸収体層上にフォトレジストを塗布する工程；

工程；

(4) フォトレジストに所定のパターンを電子ビーム描画法により、レジストパターンを形成する工程；

(5) ドライエッチングなどによりX線吸収体層にパターニングする（パターン転写）工程；

(6) 残ったレジストを除去する工程；

反射マスクは、X線吸収体層のエッチング工程(5)においてX線反射層にエッチングによる損傷を受け易く、その結果、反射マスクのX線反射率が低下してしまう。このような、エッチング工程には、従来から反応性イオンエッチングが多く用いている。しかしながら、今後ますます回路の微細化に伴い、異方制御性の優れた高エネルギー条件、または、イオンビームエッチング法などが用いられるようになり、このような、高エネルギーのエッチングにも対応すべく反射マスクが要求されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】多層膜上に単にX線吸収体層を配してパターン形成を行った従来例の場合、X線吸収体のエッチング終了と同時に多層膜のエッチングが開始され、多層膜最上層の表面粗さが大きくなった

ッチングされてしまい層数が減少してしまうなどの問題が生じ、X線反射効率が大きく低下してしまう。また、多層膜上に中間層がある場合、中間層の厚さに比例して低下する。このような反射マスクをX線縮小投影露光に使用すると、最適露光時間が長くなり、スループットが低下してしまうことになる。反射マスク及びその製造法においては、多層膜に対して如何にしてエッチング損傷を与えないようにして微細で高精度なパターンが形成できるかが大きな課題となっている。

【0007】本発明の目的は、多層膜のX線反射率低下をさせることのない反射マスク及びその製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決しようとする手段】鋭意研究の結果、多層膜上に特定の特徴を有する物質からなる中間層を配置し、その上にX線吸収体層を形成する構成にすることにより、X線吸収体層へのパターン転写の際、多層膜に対してエッチング損傷を与えないようにすることができることが判明した。また、多層膜上に中間層がある場合、X線反射効率が中間層の厚さに比例して低下するため、中間層に用いる材料とその除去法の組み合わせを見出した。

【0009】本発明の反射マスクは、X線反射膜並びにパターン状に形成された中間層及びX線吸収体層とから構成され、前記中間層と前記X線吸収体層とのエッチング選択比が5以上であることを特徴とする。さらに、前記中間層が、クロムまたはチタンを主成分とする反射マスクであることを特徴とする。

【0010】また、本発明の反射マスクは、X線反射膜ならびにパターン状に形成された中間層及びX線吸収体層とから構成され、前記中間層が、前記X線吸収体層側に位置する第1中間層と、前記反射膜側に位置する第2中間層とからなり、前記第1中間層がクロム、チタン、ニッケル、金または白金を主成分とする物質からなり、前記第2中間層が炭素系物質からなることを特徴とする。

【0011】本発明の反射マスクの製造法は、X線反射膜ならびにパターン状に形成された中間層及びX線吸収体層とから構成され、

(1) X線吸収体層にパターン形成を行うエッチング工程；

(2) パターン形成終了後にX線反射部として用いる部分に形成されている中間層を除去するエッチング工程；を備え、前記エッチング工程(1)と(2)とがそれぞれ異なったエッチング法に製造することを特徴とする。

【0012】

【作用】本発明に係わるX線露光用反射マスクの基本的な製造方法は、図3に示し、以下の工程で行われる。

(1) 基板上にX線の反射膜を形成する工程

(2) 前記多層膜上に中間層を形成する工程

(3) 前記中間層上にX線吸収体層を形成する工程

(4) 前記X線吸収体層上にレジスト(エッチングマスク)を塗布し、フォトリソグラフィー、ドライエッチング等によりパターンを形成する工程

(5) 残ったレジスト及びX線吸収域以外の中間層を除去するためのエッチング工程

前記エッチングは不活性ガスを用いたイオンビームエッチング法またはCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>などの反応性のガスを用いた反応性イオンエッチング法を単独または組み合わせで用いても良い。エッチングの際、エッチングしようとする材料とエッチングしてはならない材料との各エッチング速度の差が十分大きいことが必要となる。このエッチング速度比をエッチング選択比という。すなわちエッチングしようとする材料であるX線吸収体層とエッチングしてはならない多層膜とが高いエッチング選択比である必要がある。

【0013】実施例の中でオーバーエッチング率とは、被エッチング層/下地基板において被エッチング層がエッチングされ下地基板が露出するまでのエッチング時間と下地基板をエッチングしている時間との比をいう。中間層の物質及び構造についての本発明は、反射マスクの多層膜のX線反射率低下を抑えるために前記製造工程のパターン転写工程と中間層除去工程との2つのエッチング工程を考慮してなされたものである。

【0014】図1を参照してそれぞれの請求項について説明する。請求項1及び請求項2では、X線吸収体層4に対してエッチング選択比が大きい(エッチング速度比が大きい)物質を中間層3に用いる。そのような方法をとることにより、パターン転写工程の際、X線吸収体層4をオーバーエッチングした場合でも下層にある多層膜2にエッチング損傷を与えることはない。

【0015】中間層は、X線吸収体層に対して高選択比である物質を選択する。例えば、AuをX線吸収体に対し、イオンビームエッチング法によるパターン転写を行う場合について説明する。中間層は、選択比15~20を有するCrのほかを選択比6~10を有するTiやCrを主成分とする化合物であるNiCrなどが有効である。特にCr膜は非常にエッチングし難い物質であり、物理的エッチングにおいてはエッチング速度が非常に遅い。そのため、エッチングストッパーとして使うのに非常に適した物質である。

【0016】また、W、TaなどをX線吸収体層に用いる反応性イオンエッチング法によるパターン転写工程の場合、中間層は炭素系物質を用いる。また、2層構造の中間層である場合、第1層をAuやPt、第2層を炭素系物質を用いることが有効である。次に中間層除去工程について説明する。

【0017】また、中間層はX線吸収体層のパターン転写後、反射マスクとしてX線反射量の確保のために剥離することが必要になる。反応性イオンエッチングあるいは

はイオンが大きな加速エネルギーを持つイオンエッチングなどによる剥離では、下層にある多層膜にダメージが入ってしまい、X線反射効率が大きく低下してしまうため、中間層の剥離法は多層膜に対してエッチング損傷を与えない方法であることが必要である。ウェットエッチャントを用いた剥離の場合、下層の多層膜に対してエッチングフリーのエッチャントを用いれば、多層膜に対して極めてエッチング損傷を与えないで中間層の剥離が可能となる。例えばCrを用いた場合について除去法について説明する。

【0018】Siを最上層にした多層膜2にX線吸収体層4のパターン転写する。その後Crエッチャント（組成：硝酸セリウム第二アンモン、過塩素酸、水）を用いて中間層3を除去した場合、多層膜2にエッチング損傷を与えず、X線反射率の低下を抑えることができる。請求項3については、中間層を二重構造とし、上層に請求項1及び請求項2で示した中間層（第1中間層3aとする）を配置する。また下層には酸素アッシングなど、多層膜2に対してエッチング損傷を与えない方法で除去可能な物質、一例として、炭素系膜（第2中間層3b）を配置する。このような構成とすることにより、中間層の剥離の際に下層にある多層膜にエッチング損傷を与えてしまうような反応性エッチング方法を使用する必要がある場合に非常に有効である。またイオンビームエッチング方法においても有効である。

【0019】前記第1中間層3aは、X線吸収体層にパターン形成するエッチング法により物質が選択される。第1中間層の物質は、X線吸収体層との選択比が5以上であればよい。例えば、反応性イオンエッチングの場合は、AuやPtなどである。また、イオンビームエッチングの場合はCrやTiなどが用いられる。前記炭素系の膜は、本実施例ではアモルファス状炭素膜を用いたが、これに限定されるものではない。

【0020】本発明の反射マスクの製造法のエッチング工程は、

(1) X線吸収体層にパターン形成を行うエッチング工程；

(2) パターン形成終了後にX線反射部として用いる部分に形成されている中間層を除去するエッチング工程；の2段階にて行われ、前記エッチング工程(1)と

(2)とがそれぞれ異なったエッチング法（あるいはエッチング条件）を用いている。

【0021】エッチング工程(1)では、高いイオンエネルギーを用いたエッチング法、例えばイオンビームエッチングで行い、エッチング選択比が高い中間層により、X線反射部となる多層膜表面の損傷を防止する。エッチング工程(2)では、マイルドなエッチング法を用いて行う。例えば、中間層にクロムを主成分とした物質を選択した場合、エッチング工程(1)にイオンビームエッチング、エッチング工程(2)にクロムエッチャン

トによるウェットエッチングを用いて行うことにより、X線反射部となる多層膜表面の損傷を防止できる。

【0022】請求項3のように第1及び第2と2つの中間層を有する場合のエッチング工程では、エッチング工程(1)にフッ素系ガスや塩素系ガスなどによる反応イオンエッチング法、エッチング工程(2)に酸素系ガスによる反応性イオンエッチング法とすることにより、X線反射部となる多層膜表面の損傷を防止できる。このように、多層膜に対してエッチング損傷を与えないで製造された反射マスクは、X線反射率が非常に高い反射マスクとして使用できる。

【0023】一例として13nmの波長に対応するMo/Si多層膜について考えると、Mo/Si多層膜は直入射光に対して反射率60%以上を実現しているが、多層膜表面の数ベアがダメージを受けたりイオンが多層膜内に打ち込まれ、多層膜構成物質が変質すると、多層膜の反射効率は急激に低下してしまう。しかし、本発明によるところの中間層を用いれば、多層膜のX線反射効率を低下させないまま、X線吸収体層のパターン転写を行うことができる。

【0024】なお、本発明の構成を説明する上記課題を解決するための手段と作用の項では、本発明を分かりやすくするために実施例の図を用いたが、これにより本発明が実施例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】まず、本発明の第1の実施例について説明する。図1は、請求項1及び請求項2におけるX線吸収体層付加型反射マスクについての第一の実施例であり、その構造断面図である。図3は反射マスクの製造プロセスの説明図である。

【0026】Siウエハからなる基板1上に、Mo/Si多層膜2をイオンビームスパッタ法にて成膜した（図3の工程1を参照）。Mo/Si多層膜2は、層数N=50、周期長d=6.7nm、膜厚比 $\Gamma=0.5$ とし、その上に中間層3として例えばCrをマグネトロンスパッタ法にて10~20nm程度成膜した。さらに、中間層3の上には、X線吸収体層4（例えばAu）を適当な厚さで成膜した。

【0027】X線吸収体層4を所望のパターンにパターン転写するために、前記X線吸収体層上にエッチングマスク5を形成する（図3の工程2を参照）。エッチングマスク5はレジストにて形成するとして、まず、i線用ポジ型レジストPF1-15（住友化学製）を約1 $\mu$ mの厚さにスピンコート法にて成膜し、その後90℃ホットプレート上にて1分間ブリベークを行った。露光は縮小投影露光装置：NSR1505i6A（ニコン製）を用い、露光ドーズ量：約160mJ/cm<sup>2</sup>で行った。露光後、110℃ホットプレート上にてさらに1分間ベークした。HMD-3現像液（東京応化）にて1分間現像処理を行った後、水にて洗浄した（図3の工程3露光・

現像を参照)。

【0028】このエッチングマスク5を用いて、X線吸収体層4へのパターン転写をイオンビームエッチング(ミリング)法にて行った。イオン源にはアルゴンガスを用い、多目的イオンシャワー装置EIS-200ER(エリオニクス製)を使用した。この装置は、ECRプラズマ源を装備しており、プラズマ生成条件はアルゴンガス圧約 $5 \times 10^{-3}$ Pa、マイクロ波出力60W、電磁場出力スケール8.0とした。イオンビーム引き出し条件は、加速電圧700Vとし、ニュートライザーは使用しなかった。このような条件によりエッチングした結果、Auのエッチング所要時間は約13分20秒であった。そのエッチング速度は約15nm/分である。

【0029】しかし、部分的にエッチングアンダーとなる部分もあると考えられ、パターン転写を完全に行うために、さらに20%オーバーの16分間エッチングを行った。その時、中間層として下層に配置したCr層3のエッチング速度は、約0.8nm/分であり、その速度はAuのエッチング速度の約1/19であった。20%オーバーエッチング条件に対して約0.13nmとわず

かしエッチングされていないことがわかった。この結果から、エッチングストッパーとしての中間層の物質としてCrが有効であることが判明した。(図3の工程4転写を参照)

次の工程は、中間層除去工程である。

【0030】反射マスクとしてX線反射効率を出来るだけ高くするために、X線吸収体層4のない部分において、Cr膜(中間層3)を取り除かなければならない。Cr除去はクロムエッチャント(組成:硝酸セリウム第二アンモン、過塩素酸、水)にて行った。このエッチング法は等方性エッチングであるため、長時間エッチャント中におくとパターンは剥離してしまう。そこで、常温下でエッチング時間は1分間とした。また、前記エッチャントはMoに対してはエッチング損傷を与えるため、Mo/Si多層膜2は最上層Siとすることによりエッチング損傷を与えないようにする。

【0031】このように、X線吸収体層パターン転写時にX線吸収体層に対するエッチング選択比が大きく、さらに多層膜2に対してエッチング損傷を与えないで剥離が可能である物質を中間層3として用いた場合、Mo/Si多層膜2のX線反射効率を低下させることもなく、X線吸収体層4のパターン転写を行うことができる。

(図3の工程5中間層除去を参照)

以上の結果を多層膜のX線反射率でみると、13nmの波長に対応するMo/Si多層膜は反射率60%であり、マスク製造後でもマスク製造前の反射率を維持していた。本発明によるところの中間層を用いれば、多層膜のX線反射率を低下させないまま、X線吸収体層のパターン転写やパターン転写後の中間層除去を行うことができる。

【0032】次に第2の実施例について説明する。図2は、X線吸収体付加型反射マスクについての第2の実施例であり、その構造断面図である。図3は反射マスクの製造プロセスの説明図である。Siウエハ1上にMo/Si多層膜2を、実施例1と同様の条件で成膜する(図3の工程1を参照)。その上に、第2中間層3bとなる炭素膜を5nm程度イオンビームスパッタ法にて成膜した。さらに、第2中間層3aとなるCr膜を10nm程度成膜する。さらに、その上にX線吸収体層4(一例として、W)を適当な厚さにマグネトロンスパッタ法にて成膜した。その後、X線吸収体層4を所望のパターンにパターン転写するために、前記X線吸収体層上にエッチングマスク5を形成した(図3の工程2を参照)。次に、電子線用ポジレジスト(OEBR-1000)を0.55μm厚に塗布後ブリベークを170℃、20分間行い、電子線描画装置を用いてパターンニングを行った。その際、加速電圧は30KVとした。専用現像液で室温条件下3分間攪拌後、純水にてリンスを行った(図3の工程3の露光または描画・現像参照)。このパターンをエッチングマスク5としてX線吸収体層4にパターン転写した。

【0033】一例として、X線吸収体層の物質はW(タングステン)、膜厚約0.1μmを用いた。パターン転写はフッ素系ガス(CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>など)による反応性イオンエッチング法で行った。X線吸収体層4が完全にエッチングされきれるように、エッチング終点は20%オーバーとした。多層膜2はフッ素系ガスに対して非常にエッチング損傷を受け易い。しかし、本実施例では、多層膜2との間にエッチングストッパーとして2層の中間層である第1中間層3aと第2中間層3bとを設けたため、オーバーエッチングしても多層膜に損傷が入ることはない(図3の工程3転写を参照)。

【0034】X線反射量の確保のため、X線吸収体層のパターン転写後、X線反射に寄与する部分にある第1中間層3aのCr膜を除去した。その除去方法は、四塩化炭素および酸素の混合ガスを材料ガスとして用いた反応性イオンエッチング法により行った。エッチング条件は、ガス圧40Pa、混合比率1:1.74、Rf出力100Wである。その後、第2中間層3bを酸素アッシングにより除去した。アッシング条件は、酸素ガス圧10Pa、Rf出力50Wとし、自己バイアスを100V以下とした。酸素アッシングにおいては、自己バイアスを100V以下に制御することにより、第2中間層の下層にあるMo/Si多層膜2に対してエッチング損傷を与えないようにすることができる。(図3の工程5中間層除去を参照)

このようにCF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチング方法において、X線吸収体層にWを用いた場合、第1中間層と第2中間層と2段のエッチングストッパーにより過度のエッチングを防止した。その時、第1中間層3a

としてX線吸収体層Wに対するエッチング選択比が5以上となるような物質が選ばれる。本実施例ではCrとした。また、第1中間層3aを除去するエッチング工程において、X線吸収体層Wに対する第2中間層3bにCrを用いたエッチング選択比は約20である。

【0035】このように、第1中間層3aでX線吸収体層4のパターン転写時の多層膜2へのエッチング損傷をくい止め、第2中間層3bで第1中間層3aの除去時の多層膜2へのエッチング損傷を防止することができる。本発明の2層構造を有する中間層を用いることにより、多層膜のX線反射率を低下させないでX線吸収体層のパターン転写やパターン転写後の中間層の除去を行うことができる。特に、この中間層の2層構造は、反応性イオンエッチングを用いた中間層除去工程に有効である。

【0036】以上の結果を多層膜のX線反射率でみると、13nmの波長に対応するMo/Si多層膜は反射率60%であり、マスク製造後でも製造前の反射率を維持していた。

【0037】

【発明の効果】本発明による反射マスクを用いてX線縮小投影露光を行った場合、X線吸収体層下部にある多層膜にはエッチングによる層数の減少あるいは多層膜内へ\*

\*のイオン打ち込みによる変質がないため、X線を高効率で反射することができ、露光時間を大幅に短縮できスループットが向上する。その結果、半導体デバイス製造を例に考えると、デバイス製造時間の短縮につながり、市場に安い半導体デバイスあるいはそれらを搭載した商品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第一の実施例である反射マスク断面図。

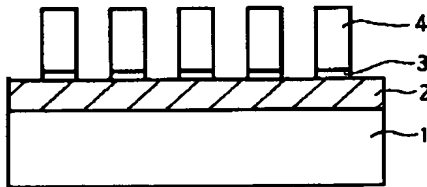
10 【図2】 本発明の第二の実施例である反射マスク断面図。

【図3】 本発明の一実施例である反射マスクの製造プロセスの説明図。

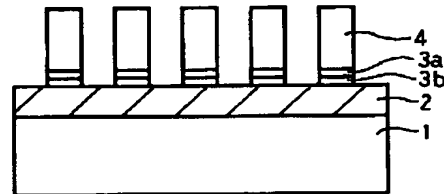
【主要部分の符号の説明】

- 1 ……基板、
- 2 ……多層膜
- 3 ……中間層
- 3a ……第1中間層
- 3b ……第2中間層
- 4 ……X線吸収体層（W、Ta、Auなど）
- 5 ……エッチングマスク

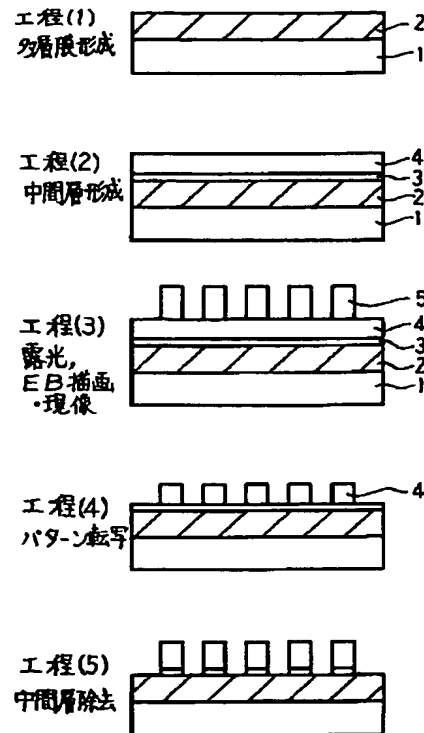
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H01L 21/3065  
21/306

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 21/306

S